

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11181429 A**(43) Date of publication of application: **06 . 07 . 99**

(51) Int. Cl

C09K 21/12
B05D 5/10
C08K 5/5399
C08L101/00
// C08J 5/00

(21) Application number: **10032770**(22) Date of filing: **16 . 02 . 98**

(30) Priority: **14 . 02 . 97 JP 09 29961**
15 . 10 . 97 JP 09281679

(71) Applicant: **OTSUKA CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NAKANAGA TAKEFUMI**
YABUHARA TADAO
TADA YUJI
NISHIOKA YOICHI

(54) **FLAME-RETARDANT, FLAME-RETARDANT
 RESIN COMPOSITION AND FLAME-RETARDANT
 RESIN MOLDED PRODUCT**

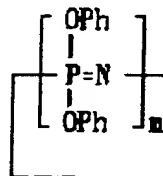
amount of 50-99.9% based on the total phenyl groups in
 the compounds of formulas I and II.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

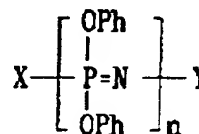
(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant not containing a halogen, having a high melting point and a low volatility, not deteriorating the original characteristics, such as mechanical characteristics and moldability, of resins, and useful for electric parts, electronic parts or the like by including a specific crosslinked phenoxyphosphazene compound.

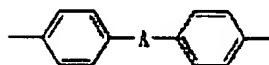
SOLUTION: This flame retardant comprises a crosslinked phosphazene compound obtained by crosslinking one or more kinds of phosphazene compounds selected from the group consisting of a cyclic phosphazene compound of formula I [(n) is 3-25; Ph is phenyl] and a linear phosphazene compound of formula II [X is N=P(OPh)₃ or N=P(O)OPh; Y is P(OPh)₄ or P(O)(OPh)₂; (n) is 3-1,000] with one or more kinds of crosslinking groups selected from the group consisting of 0-, m- and p-phenylene groups, biphenylene group and a group of formula III [A is C(CH₃)₂, SO₂, S or O]. Each of the crosslinking groups is placed between the two phenyl group-released oxygen atoms of the crosslinked phosphazene compound, and the crosslinked phenyl groups are contained in an



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181429

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 21/12

C 0 9 K 21/12

B 0 5 D 5/10

B 0 5 D 5/10

C 0 8 K 5/5399

C 0 8 K 5/5399

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

// C 0 8 J 5/00

C 0 8 J 5/00

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平10-32770

(71) 出願人 000206901

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月16日

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 27 号

(31) 優先権主張番号 特願平9-29961

(72) 発明者 中長 偉文

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

(32) 優先日 平 9 (1997) 2月14日

学株式会社徳島研究所内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 藪原 忠男

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

(31) 優先権主張番号 特願平9-281679

学株式会社徳島研究所内

(32) 優先日 平 9 (1997) 10月15日

(72) 発明者 多田 祐二

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体

(57) 【要約】

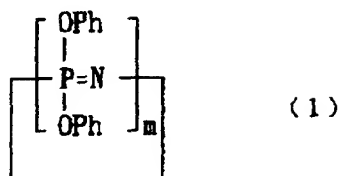
【課題】 本発明は、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ樹脂本来の特性を低下させない等の利点を備えた難燃剤を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の難燃剤は、ホスファゼン化合物をフェニレン基等の架橋基で架橋した化合物であって、該架橋基はフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%である架橋フェノキシホスファゼン化合物等からなるものである。

【特許請求の範囲】

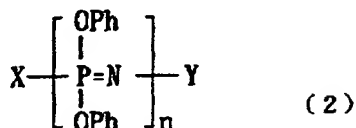
【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】



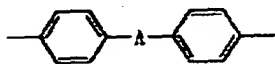
【式中 m は 3 ~ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。】で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)

【化 2】



【式中 X は基 -N=P(OPh)₃ 又は基 -N=P(O)(OPh)₂ を示し、Y は基 -P(OPh)₃ 又は基 -P(O)(OPh)₂ を示す。n は 3 ~ 1000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。】で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、o-, m-, p-フェニレン基、ビフェニレン基及び基

【化 3】



【式中 A は -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S- 又は -O- を示す。】からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の架橋基により架橋されている化合物であって、該架橋基は上記ホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物 (1) 及び / 又は (2) 中の全フェニル基の総数を基準に 50 ~ 99.9 % であることを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物からなる難燃剤。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求項 1 に記載の難燃剤を 0.1 ~ 100 重量部配合した難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求項 1 に記載の難燃剤 0.1 ~ 100 重量部及び無機質充填剤 0.01 ~ 50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

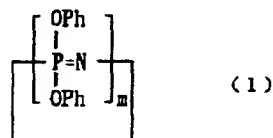
【請求項 4】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求項 1 に記載の難燃剤 0.1 ~ 50 重量部及びハロゲン含有しない有機リン化合物 0.1 ~ 50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、請求項 1 に記載の難燃剤 0.1 ~ 100 重量部及びフッ素樹

脂 0.01 ~ 2.5 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

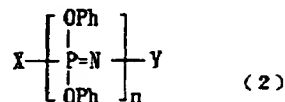
【請求項 6】 一般式 (1)

【化 4】



【式中 m 及び Ph は前記に同じ。】で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)

【化 5】



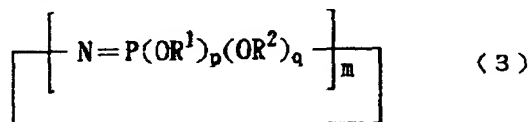
【式中 X、Y、n 及び Ph は前記に同じ。】で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物からなる難燃剤。

20 【請求項 7】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求項 6 に記載の難燃剤 0.1 ~ 100 重量部及び無機質充填剤 0.01 ~ 50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求項 6 に記載の難燃剤 0.1 ~ 50 重量部及びハロゲン含有しない有機リン化合物 0.1 ~ 50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

【請求項 9】 一般式 (3)

【化 6】



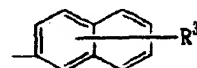
【式中 m は前記に同じ。R¹ はシアノ置換フェニル基を示す。R² は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、基

【化 7】



又は基

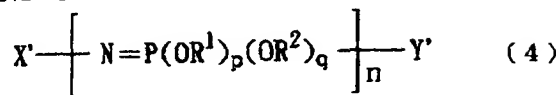
【化 8】



を示す。ここで R³ は水素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリル基又はフェニル基を示す。R² が 2 個以上ある場合には、R² は同一であってもよいし、異なってもよい。p 及び q は、p > 0、q ≥ 0 であり、p + q = 2 を満足する実数である。】で表され

る環状ホスファゼン化合物及び一般式 (4)

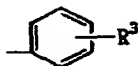
【化 9】



〔式中 n、R¹、R²、p 及び q は前記に同じ。X' は基 -P(OR¹)₄、基 -P(OR¹)₃(OR²)₁ 基、-P(OR¹)₂(OR²)₂、基 -P(OR¹)(OR²)₃、基 -P(OR²)₄、基 -P(O)(OR¹)₂、基 -P(O)(OR¹)(OR²) 又は基 -P(O)(OR²)₂ を示し、Y' は基 -N=P(OR¹)₃、基 -N=P(OR¹)₂(OR²)、基 -N=P(OR¹)(OR²)₂、基 -N=P(OR²)₃、基 -N=P(O)OR¹ 又は基 -N=P(O)OR² を示す。〕で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物からなる難燃剤。

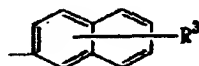
【請求項 10】 ホスファゼン化合物が、R¹ がシアノ置換フェニル基、R² が炭素数 1～8 のアルキル基、基

【化 10】



又は基

【化 11】



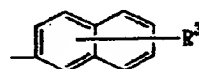
であり、R³ が水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基又はアリル基であり、p が 0.3～1.7、q が 0.3～0.7 である一般式 (3) の環状ホスファゼン化合物並びに R¹ がシアノ置換フェニル基、R² が炭素数 1～8 のアルキル基、基

【化 12】



又は基

【化 13】



であり、R³ が水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基又はアリル基であり、p が 0.3～1.7、q が 0.3～0.7 である一般式 (4) の直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 9 に記載の難燃剤。

【請求項 11】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、請求項 9 又は請求項 10 に記載のホスファゼン化合物からなる難燃剤を 0.1～100 重量部配合した難燃性樹脂組成物。

【請求項 12】 請求項 2、請求項 3、請求項 4 又は請求項 5 に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

【請求項 13】 請求項 7 又は請求項 8 に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

【請求項 14】 請求項 11 に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 プラスチックはその優れた成形加工性、機械的特性、外観等の特徴から、電器・電子製品、OA 機器、事務機器及び通信機器等の用途に使用されている。これらの用途では、内部部品の発熱発火等の問題から樹脂の難燃化が必要とされている。

【0003】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に難燃性を付与するためには、樹脂成形前に難燃剤を添加する方法が一般的である。難燃剤としては、無機水酸化物、有機リン化合物、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物等が知られている。

【0004】 これらの中で難燃効果の優れた難燃剤は、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物等のハロゲン含有化合物である。

【0005】 しかしながら、これらハロゲン含有化合物は、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を惹起する。また、火災等により樹脂が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙を発生するという問題点を有している。

【0006】 一方、ハロゲンを含まない難燃剤は、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機水酸化物や有機リン化合物である。

【0007】 ところが、無機水酸化物は、熱分解で生じる水により難燃性が発現されるため、難燃効果が低く、そのために多量に添加せねばならないが、多量添加により、樹脂本来の特性が損なわれるという欠点がある。

【0008】 また、有機リン化合物は比較的良好な難燃効果が得られることから広く用いられており、代表的なものとしてトリフェニルホスフェイト (TPP)、トリクレジルホスフェイト (TCP) 等が知られている。しかしながら、これらの有機リン化合物は液体もしくは低融点固体であるため揮発性が高く、樹脂の成形温度を低下させたり、混練時のブロッキングやしみだし (ジュエシング) 等の問題がある。

【0009】 更に、これらの有機リン化合物を含む樹脂組成物には、燃焼中にドリッピング (溶融した樹脂の滴下) 及びそれに起因する延焼が起るといふ欠点がある。

従って、有機リン化合物を樹脂に添加し、難燃性能を評価する上での基準となる難燃性試験 UL-94 (プラスチックの燃焼試験規格、Testing for Flammability of Plastic Material S for Parts in Devices & Appliances) で「評価 V-0 (燃焼が一定時間以上継続せず、綿を発火させる、熔融滴下がない)」を達成するためには、燃焼時の熔融樹脂の滴下防止剤として、例えば、ポリ四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) 等のフッ素系樹脂を添加する必要がある。しかし、これらのフッ素樹脂がハロゲン元素を含有し、燃焼時に人体に有毒なガスを発生することは既に述べた通りである。

【0010】このため、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ機械的特性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させず、混練時のブロッキングやしみだし等の問題がなく、燃焼中にドリッピングを起こさない新規難燃剤の開発が望まれている。

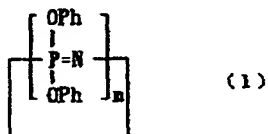
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、特定の一部架橋したフェノキシホスファゼン化合物が、所望の難燃剤になり得ることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0012】本発明によれば、一般式 (1)

【0013】

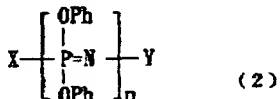
【化14】



【0014】【式中mは3~25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。】で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)

【0015】

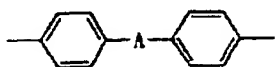
【化15】



【0016】【式中Xは基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)(OPh)₂を示し、Yは基-P(OPh)₃又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3~100の整数を示す。Phは前記に同じ。】で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-, m-, p-フェニレン基、ビフェニレン基及び基

【0017】

【化16】



【0018】【式中Aは-C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-又は-O-を示す。】からなる群より選ばれた少なくとも1種の架橋基により架橋されている化合物であって、該架橋基は上記ホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物 (1) 及び/又は (2) 中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であることを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物からなる難燃剤 (以下、この難燃剤を「難燃剤A」という) が提供される。

【0019】本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物からなる難燃剤Aは、ハロゲンを含まず、従って樹脂成型時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を惹起することはない、また火災等により樹脂が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙を発生することはない。また本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、揮発性が低く、樹脂の成形温度を低下させることはなく、また混練時のブロッキングやしみだし (ジューシング)、燃焼時のドリッピング等の問題が生じることはない。更に難燃剤Aの配合により耐衝撃性等の機械的特性、耐熱性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させることもない。

【0020】また、本発明によれば、(a) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、難燃剤Aを0.1~100重量部配合した難燃性樹脂組成物、

(b) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、難燃剤A 0.1~100重量部及び無機質充填剤 0.01~50重量部を配合した難燃性樹脂組成物、

(c) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、難燃剤A 0.1~50重量部及びハロゲンを含有しない有機リン化合物 0.1~50重量部を配合した難燃性樹脂組成物、並びに (d) 熱可塑性樹脂100重量部に対し、難燃剤A 0.1~100重量部及びフッ素樹脂 0.01~2.5重量部を配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

【0021】また、本発明によれば、上記 (a) ~

(d) の難燃性樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性樹脂成形体が提供される。

【0022】更に、上記一般式 (1) で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2) で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物を、無機質充填剤又はハロゲンを含有しない有機リン化合物と併用する場合にも、上記のような本発明の所期の効果が発現されることを見出した。

【0023】本発明によれば、一般式 (1) で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2) で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物からなる難燃剤 (以下、

この難燃剤を「難燃剤B」という)が提供される。

【0024】また、本発明によれば、(e)熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、難燃剤B0.

1~100重量部及び無機質充填剤0.01~50重量部を配合した難燃性樹脂組成物、並びに(f)熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、難燃剤B0.1~50重量部及びハロゲンを含む有機リン化合物0.1~50重量部を配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

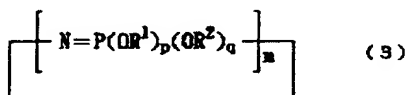
【0025】また、本発明によれば、上記(e)~(f)の難燃性樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性樹脂成形体が提供される。

【0026】更に、下記一般式(3)で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式(4)で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物を難燃剤として用いる場合にも、上記のような本発明の所期の効果が発現されることを見出した。

【0027】本発明によれば、一般式(3)

【0028】

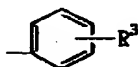
【化17】



【0029】[式中mは前記に同じ。R¹はシアノ置換フェニル基を示す。R²は炭素数1~18のアルキル基、基

【0030】

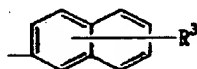
【化18】



【0031】又は基

【0032】

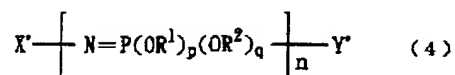
【化19】



【0033】を示す。ここでR³は水素原子、シアノ基、炭素数1~10のアルキル基、アリル基又はフェニル基を示す。R²が2個以上ある場合には、R²は同一であってもよいし、異なってもよい。p及びqは、p>0、q≥0であり、p+q=2を満足する実数である。]で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式(4)

【0034】

【化20】



【0035】[式中n、R¹、R²、p及びqは前記に同じ。X'は基-P(OR¹)₄、基-P(OR¹)₃(OR²)₁基、-P(OR¹)₂(OR²)₂基、-P(OR¹)(OR²)₃基、-P(OR²)₄基、基-P(O)(OR¹)₂基、-P(O)(OR¹)(OR²)又は基-P(O)(OR²)₂を示し、Y'は基-N=P(OR¹)₃、基-N=P(OR¹)₂(OR²)、基-N=P(OR¹)(OR²)₂、基-N=P(OR²)₃、基-N=P(O)OR¹又は基-N=P(O)OR²を示す。]で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物からなる難燃剤(以下、この難燃剤を「難燃剤C」という)が提供される。

【0036】また、本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、難燃剤C0.1~100重量部を配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

【0037】また、本発明によれば、上記難燃性樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性樹脂成形体が提供される。

【0038】

【発明の実施の形態】難燃剤

(a) 難燃剤A

まず、難燃剤Aにつき説明する。

【0039】本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、ジクロルホスファゼンオリゴマー(環状のジクロルホスファゼンオリゴマーと直鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマーとの混合物)にフェノールのアルカリ金属塩及び芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応させることにより製造できる。ジクロルホスファゼンオリゴマーは、環状のジクロルホスファゼンオリゴマーと直鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマーとを分離して各々単独で用いてもよい。フェノールのアルカリ金属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩は、これらを混合して反応に供してもよいし、フェノールのアルカリ金属塩を反応させ更に芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応させてもよいし、或いはその逆でもよい。

【0040】ジクロルホスファゼンオリゴマーは、特開昭57-87427号公報、特公昭58-19604号公報、特公昭61-1363号公報、特公昭62-20124号公報等の公知の方法に従って製造できる。その一例を示せば、まずクロルベンゼンを溶媒とし、塩化アンモニウムと五塩化リン(又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素)とを、120~130℃程度で反応させて、脱塩酸化すればよい。

【0041】フェノールのアルカリ金属塩としては、フェノールのNa塩、K塩、Li塩等を例示できる。また

芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩としては、その分子内に1又は2個以上のベンゼン環を有し且つ2個のヒドロキシ基を有する公知化合物のアルカリ金属塩をいずれも使用でき、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール、4, 4' - イソプロピリデンジフェノール (ビスフェノール-A)、4, 4' - スルホニルジフェノール (ビスフェノール-S)、4, 4' - チオジフェノール、4, 4' - オキシジフェノール、4, 4' - ジフェノール等のアルカリ金属塩等を挙げることができる。アルカリ金属塩としては特に制限はないが、Li塩が好ましい。芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0042】ジクロロスファゼンオリゴマーに対するフェノールのアルカリ金属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の使用量は、両アルカリ金属塩の合計量で、通常1〜1.5当量程度 (ジクロロスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として)、好ましくは1〜1.2当量程度 (塩素量を基準として) とすればよい。また、両アルカリ金属塩の使用比 (芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩/フェノールのアルカリ金属塩、モル比) は特に制限はなく広い範囲から適宜選択できるが、通常1/2000〜1/4程度とすればよい。この範囲内で、本発明の所望の架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

【0043】この使用比が1/2000より著しく小さいと、架橋化合物の効果が低くなり、溶融滴下防止等の前記課題の解決が困難になる可能性がある。一方、使用比が1/4より大幅に大きくなると、架橋が進み過ぎて、得られる架橋フェノキシホスファゼン化合物が不溶、不融となり、樹脂への分散性が低下する虞れが生ずる場合がある。

【0044】ジクロロスファゼンオリゴマーと両アルカリ金属塩との反応は、通常室温〜150℃程度の温度下に、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等の溶媒中にて行われる。

【0045】上記一般式(2)における末端基XとYは反応条件等により変化し、通常反応条件で、例えば非水の系で温和な反応を行った場合には、Xが $-N=P(OPh)_3$ 、Yが $-P(OPh)_4$ の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系内に存在するような反応条件で又は転移反応が生じるような過酷な反応条件で反応を行った場合には、Xが $-N=P(OPh)_3$ 、Yが $-P(OPh)_4$ の構造の他に、Xが $-N=P(O)(OPh)_2$ 、Yが $-P(O)(OPh)_3$ の構造のものも混在する状態となる。

【0046】斯くして本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物が製造される。本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物の分解温度は、一般に250〜350℃

の範囲内にある。

【0047】上記の方法において、ジクロロスファゼンオリゴマーを、芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を使用せずに、フェノールのアルカリ金属塩のみを反応させると、上記一般式(1)で表される環状ホスファゼン化合物や一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物が生成する。ところが、芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を、フェノールのアルカリ金属塩と共に用いると、上記一般式(1)で表される環状ホスファゼン化合物や一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が架橋基で置き換えられた本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物が生成する。

【0048】本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有割合は、上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50〜99.9%であり、好ましくは70〜90%である。

【0049】上記で得られる本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、通常の単離方法、例えば洗浄、濾過、乾燥等の従来公知の慣用方法に従い、反応混合物から単離、精製される。

【0050】(b) 難燃剤B

次に難燃剤Bにつき説明する。

【0051】一般式(1)で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物は、いずれも公知の化合物である。これらのホスファゼン化合物は、例えば James E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West 著、"Inorganic Polymers" Prentice-Hall International, Inc., 1992, p61-p140 に記載されている。

【0052】一般式(1)で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物は、例えば上記架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造の際に、芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を使用しない以外は上記と同様の方法により製造される。

【0053】上記で得られるホスファゼン化合物は、通常の単離方法、例えば洗浄、濾過、乾燥等の従来公知の慣用方法に従い、反応混合物から単離、精製される。

【0054】一般式(1)で表される環状ホスファゼン化合物を具体的に例示すると、例えば塩化アンモニウムと五塩化リンとを、120〜130℃で反応して得られるヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン等の環状及び直鎖状のnが3〜25の整数で表されるクロロスファゼン混合物にフェノキシ基が置換したホスファゼン化合物、前記クロロスファゼン混合物からヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼン、デカクロルシクロペンタホスファゼン等の単一物を取り出

し、これらの単一物にフェノキシ基が置換したヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物等が挙げられる。また、一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物を具体的に例示すると、例えばヘキサクロシクロトリホスファゼンを220~250℃に加熱し、開環重合して得られるnが3~1000の整数で表されるジクロルホスファゼンにフェノキシ基が置換した直鎖状ホスファゼン化合物等が挙げられる。

【0055】これらの中でも、環状及び直鎖状のnが3~25の整数で表されるクロルホスファゼン混合物にフェノキシ基が置換したホスファゼン化合物が好ましい。

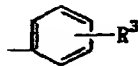
【0056】(c) 難燃剤C

次に難燃剤Cにつき説明する。

【0057】一般式(3)で表されるホスファゼン化合物としては、例えば、R¹がシアノ置換フェニル基、R²が炭素数1~8のアルキル基、基

【0058】

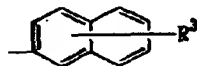
【化21】



【0059】又は基

【0060】

【化22】



【0061】であり、R³が水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はアリル基であり、pが0.3~1.7、qが0.3~0.7である環状ホスファゼン化合物が好ましい。

【0062】また、一般式(4)で表されるホスファゼン化合物としては、例えば、R¹がシアノ置換フェニル基、R²が炭素数1~8のアルキル基、基

【0063】

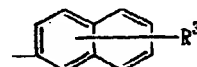
【化23】



【0064】又は基

【0065】

【化24】



【0066】であり、R³が水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はアリル基であり、pが0.3~1.7、qが0.3~0.7である直鎖状ホスファゼン化合物が

好ましい。

【0067】R¹で示されるシアノ置換フェニルとしては、例えば2-シアノフェニル、3-シアノフェニル、4-シアノフェニル基等が挙げられる。

【0068】更に詳しくは、一般式(3)又は(4)で表されるホスファゼン化合物としては、例えば、シアノフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した、シクロトリホスファゼン、シクロテトラホスファゼン、シクロペンタホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物、又は直鎖状ホスファゼン化合物が挙げられる。

【0069】上記シアノフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した環状ホスファゼン化合物の具体例として、例えば、モノシアノフェノキシペンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジシアノフェノキシテトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリシアノフェノキシトリフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラシアノフェノキシジフェノキシシクロトリホスファゼン、及びペンタシアノフェノキシモノフェノキシシクロトリホスファゼン等のシクロトリホスファゼン化合物、モノシアノフェノキシペプタフェノキシシクロテトラホスファゼン、ジシアノフェノキシヘキサフェノキシシクロテトラホスファゼン、トリシアノフェノキシペンタフェノキシシクロテトラホスファゼン、テトラシアノフェノキシテトラフェノキシシクロテトラホスファゼン、ペンタシアノフェノキシトリフェノキシシクロテトラホスファゼン、ヘキサシアノフェノキシジフェノキシシクロテトラホスファゼン、及びヘプタシアノフェノキシモノフェノキシシクロテトラホスファゼン等のシクロテトラホスファゼン、及びシアノフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロペンタホスファゼン化合物等の環状ホスファゼン化合物が挙げられる。

【0070】また、直鎖状のホスファゼン化合物としては、例えばシアノフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換した直鎖状のホスファゼン化合物が挙げられる。

【0071】これらホスファゼン化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

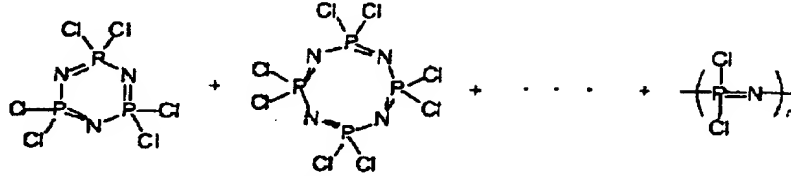
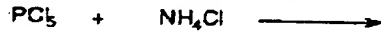
【0072】上記ホスファゼン化合物の中でも、その製法及び入手容易性等の観点から、シアノフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したホスファゼンオリゴマー

(環状物と直鎖状物の混合物)が好ましい。シアノフェノキシ基とフェノキシ基との含有割合が1:7~7:1であるホスファゼンオリゴマーが特に好ましい。

【0073】本発明のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物(一般式(3)又は(4)で表されるホスファゼン化合物)は、種々の方法により製造される。

【0074】シアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物の製造原料として、例えば、下記の反応式-1に示すように、塩化アンモニウムと五塩化リンを、120~130℃で反応して得られるヘキサクロシクロトリホスファゼン、オクタクロシクロテトラホスファゼン

等の環状及び直鎖状のホスファゼン化合物を使用できる。この反応において、溶媒としてはテトラクロロエタン、クロルベンゼン等の溶媒を用いることができる。 *



【0077】また、上記製造原料として、上記反応式-1に示す方法で得られる環状及び直鎖状混合物からヘキサクロロシクロトリホスファゼンを取り出し、これを220～250℃に加熱し、開環重合して得られるジクロロホスファゼンを直鎖状ホスファゼン化合物として使用できる（下記反応式-2参照）。

【0078】反応式-2

【0079】

【化26】



【0080】本発明のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物の製造方法としては、例えば上記で得られた環状乃至直鎖状ホスファゼン化合物と、所望の比で混合したシアノフェノールのアルカリ金属塩とフェノール（芳香環上に炭素数1～10のアルキル基、アリル基、フェニル基が置換しているフェノールを含む）、ナフトール（芳香環上に炭素数1～10のアルキル基、アリル基、フェニル基が置換しているナフトールを含む）※

* 【0075】反応式-1

【0076】

【化25】

※及び炭素数1～18のアルコールからなる群より選ばれた少なくとも1種（以下これらを「フェノール類」という）のアルカリ金属塩との混合物とを反応させる方法が挙げられる。

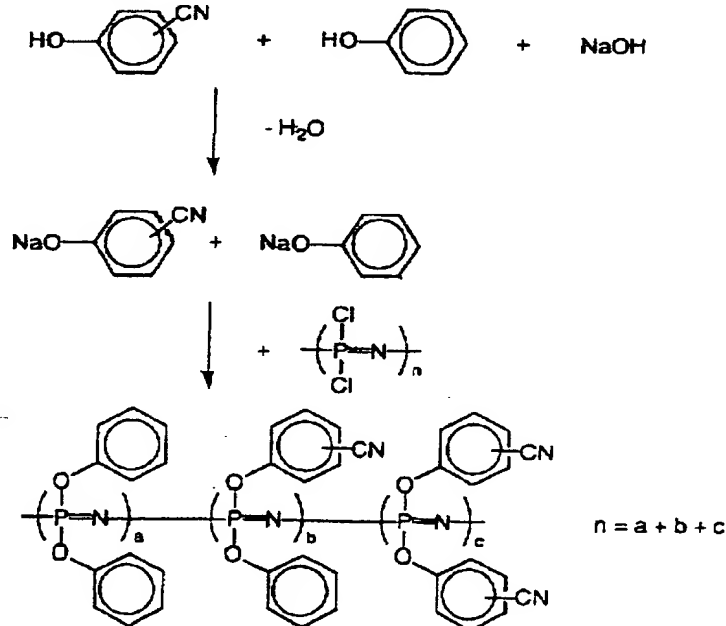
【0081】例えば、所望の比で混合したシアノフェノール及びフェノール類と、水酸化ナトリウムの混合物から脱水反応を行い、シアノフェノールのナトリウム塩及びフェノール類のナトリウム塩を調製する。この脱水反応では、単に水を除けばよく、溶媒を使用してもよい

し、使用しなくてもよい。溶媒を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロルベンゼン等が選ばれ、それら溶媒との共沸により、脱水効率が上がる場合もある。次に、シアノフェノールのナトリウム塩及びフェノール類のナトリウム塩に、上記で得られた環状乃至直鎖状のホスファゼン化合物を添加後、50～150℃で1～24時間加熱し、置換反応を行い、目的のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物を得ることができる。

【0082】反応式-3

【0083】

【化27】



【0084】目的のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物は前記のように脱水反応と置換反応とから製造することができる。各操作の効率を考慮すると、溶媒としてクロルベンゼンが選ばれる。クロルベンゼンを溶媒として用いた場合、この置換反応はクロルベンゼンの還流温度で12時間程度行えば完結する。

【0085】また、上記以外の製法として、分離精製したジクロロホスファゼンの環状物もしくは直鎖状物にシアノフェノールのアルカリ金属塩とフェノール類のアルカリ金属塩とを反応させる方法や、ジクロロホスファゼンオリゴマーにシアノフェノールのアルカリ金属を反応させ、次にフェノール類のアルカリ金属塩を逐次的に反応させる方法等が挙げられる。

【0086】上記で得られるシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物は、通常の単離方法、例えば洗浄、濾過、乾燥等の従来公知の慣用方法に従い、反応混合物から単離、精製される。

【0087】難燃性樹脂組成物

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に上記難燃剤A、B又はCが配合されたものである。以下特に断わらない限り、本発明の難燃性樹脂組成物とは、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれかをマトリックスとする樹脂組成物を総称するものとする。

【0088】(a) 熱可塑性樹脂

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポリブタジエン、スチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン樹脂（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ABS樹脂）、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン樹脂（MBS樹脂）、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（MABS樹脂）、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン樹脂（AAS樹脂）、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンゾイミダゾール、ポリカルボジイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、複合プラスチック等が挙げられる。

【0089】これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリエステル、ABS樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアミド等を好ましく使用できる。

【0090】本発明において、熱可塑性樹脂は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

【0091】(b) 熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0092】これらの熱硬化性樹脂の中でも、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を特に好ましく使用できる。

【0093】エポキシ樹脂としては特に制限はなく、従来から知られているものを広く使用することができる。その一例として、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-AD型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジリアルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0094】本発明において、熱硬化性樹脂は、1種単独で又は2種以上を混合して使用される。

【0095】これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する難燃剤A、難燃剤B又は難燃剤Cの配合割合としては、特に限定されるものではないが、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部当たり0.1～100重量部、好ましくは1～50重量部、より好ましくは5～30重量部とするのがよい。

【0096】(c) 無機質充填剤

本発明の難燃性樹脂組成物には、ドリップ防止性をより一層向上させるために、無機質充填剤を配合することができる。

【0097】従来、これらの無機質充填剤は主に樹脂の機械的物性を向上させるための補強材として使用されてきた。しかし、本発明者は、樹脂中に上記難燃剤と無機質充填剤とを共存させることにより、これらが相乗的に作用し、機械的物性の向上だけでなく、上記難燃剤の難燃効果、特にドリップ防止効果が著しく高められることを見出した。

【0098】上記難燃剤と無機質充填剤が樹脂中で共存する場合、樹脂表面層が緻密且つ強固になり、燃焼時における樹脂表面での生成ガスの拡散を抑制し、更に上記難燃剤の炭化層（チャー）の形成を促進することにより、優れた難燃効果が発現するものと考えられる。特に難燃剤Bの場合には、無機質充填剤と併用することが必須である。

【0099】無機質充填剤としては公知の樹脂充填剤が使用でき、例えば、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、クレイ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、硝子ビーズ、硝子バルーン、硝子フレーク、ガラス繊維、繊維状チタン酸アルカリ金属（チタン酸カリウム繊維、

維等)、繊維状ホウ酸遷移金属塩(ホウ酸アルミニウム繊維等)、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩(ホウ酸マグネシウム繊維等)、酸化亜鉛ウイスキー、酸化チタンウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、石膏ウイスキー、珪酸アルミニウム(鉱物名ムライト)ウイスキー、珪酸カルシウム(鉱物名ワラストナイト)ウイスキー、炭化珪素ウイスキー、炭化チタンウイスキー、窒化珪素ウイスキー、窒化チタンウイスキー、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナ-シリカ繊維、ジルコニア繊維、石英繊維等を挙げることができる。

【0100】これら無機質充填剤の中でも、繊維状チタン酸アルカリ金属、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化亜鉛ウイスキー、酸化チタンウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、珪酸アルミニウムウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー、炭化珪素ウイスキー、炭化チタンウイスキー、窒化珪素ウイスキー、窒化チタンウイスキー等の繊維状物やマイカ等の形状異方性を有するものが好ましく、繊維状チタン酸アルカリ金属、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化チタンウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー等が特に好ましい。

【0101】これらの無機質充填剤は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0102】これらの無機充填剤の中でも、ウイスキー類やマイカ等の形状異方性を有するものを好ましく使用できる。

【0103】尚、無機充填剤の一つであるチタン酸カリウム繊維としては、通常平均繊維径が0.05~2.0 μm 程度、平均繊維長が1~500 μm 程度で、好ましくはアスペクト比(繊維長/繊維径)が10以上の六チタン酸カリウム繊維等を挙げることができる。これらの中でも、pH6.0~8.5の六チタン酸カリウム繊維が特に好ましい。ここで、チタン酸カリウム繊維のpHとは、チタン酸カリウム繊維の1.0重量%懸濁水(脱イオン水を使用)を10分間攪拌後、20℃で測定したpH値をいう。チタン酸カリウム繊維のpHが8.5を大幅に越えると、樹脂の物性の低下及び耐熱変色性の低下が起る場合があり、好ましくない。一方pHが6.0を極端に下回ると、得られる樹脂組成物の強度の向上効果が低下するのみならず、残留する酸により、加工機械、金型を腐蝕する原因にもなるので、好ましくない。

【0104】熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する無機質充填剤の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部当たり0.01~50重量部、好ましくは1~20重量部とするのがよい。

【0105】(d)ハロゲンを含む有機リン化合物本発明の難燃性樹脂組成物には、その難燃性をより一層向上させるために、ハロゲンを含む有機リン化合物

物(以下「ハロゲンフリー有機リン化合物」という)を配合することができる。

【0106】従来、ハロゲンフリー有機リン化合物が樹脂等のマトリックスの難燃性を向上させることは公知である。しかしながら、本発明者は、本発明において使用する特定のホスファゼン化合物とハロゲンフリー有機リン化合物とを併用した場合には、相乗効果が発現され、難燃効果が著しく高められることを見出した。このような顕著な効果が達成される理由は未だ充分明らかではないが、両者の併用により、燃焼時、樹脂組成物表面に炭化層が形成されると共に、膨張層が形成され、両層が分解生成物の拡散や伝熱を抑制しているためと考えられる。

【0107】ハロゲンフリー有機リン化合物としては、従来公知のものを広く使用できる。例えば特公平6-19003号公報、特開平2-115262号公報、特開平5-1079号公報、特開平6-322277号公報、米国特許第5122556号明細書等に記載のものを挙げることができる。

【0108】より具体的には、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、トリルジキシリルホスフェート、トリス(ノリルフェニル)ホスフェート、(2-エチルヘキシル)ジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、レゾルシノールジフェニルホスフェート、ハイドロキノンジフェニルホスフェート等の水酸基含有リン酸エステル、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシリルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジトリルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジキシリルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジキシリルホスフェート)等の縮合リン酸エステル化合物、トリラウリルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィン又はホスフィンオキシド化合物等を挙げることができる。

【0109】これらハロゲンフリー有機リン化合物の中でも、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシ

リルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジトリルホスフェート)等の縮合リン酸エステル化合物、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド化合物等が好ましく、特にトリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)、トリフェニルホスフィンオキシド等が好ましい。

【0110】ハロゲンフリー有機リン化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0111】ハロゲンフリー有機リン化合物は、難燃剤A又は難燃剤Bとの併用が特に有効である。

【0112】熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対するハロゲンフリー有機リン化合物の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部当たり0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部とするのがよい。尚、この際の難燃剤の配合割合は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは5~30重量部とするのがよい。

【0113】(e) フッ素樹脂

更に、熱可塑性樹脂をマトリックスとする本発明の難燃性樹脂組成物には、フッ素樹脂を、本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。その配合量としては、特に制限されるものではないが、熱可塑性樹脂100重量部当たり通常0.01~2.5重量部、好ましくは0.1~1.2重量部とするのがよい。

【0114】フッ素樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリ四フッ化エチレン樹脂(PTFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)、四フッ化エチレン-パーフロロアルキルビニルエーテル共重合樹脂(PFA)、四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂(ETFE)、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂(CTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等を挙げることができ、特に好ましいのはPTFEである。フッ素樹脂の添加により、ドリップ防止効果がより一層発現される。

【0115】フッ素樹脂は、難燃剤Aとの併用が特に有効である。

【0116】(f) その他の添加剤

本発明の難燃性樹脂組成物は、塩素、臭素等のハロゲンを含む化合物を難燃化成分として使用せずに、優れた難燃効果を発現する樹脂組成物であるが、通常用いられる公知の難燃化のための添加剤を、その優れた効果を損なわない範囲で適宜組合せて添加することもできる。

【0117】難燃化のための添加剤は、通常、難燃化効果を発現するものであれば特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化銅、二酸化マンガンの金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マ

グネシウム、水酸化ジルコニウム、シュウ酸処理した水酸化アルミニウム、ニッケル化合物で処理した水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、塩素化パラフィン、パークロシクロペンタデカン、テトラブロモビスフェノール-A、エポキシ樹脂、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、ビス(テトラブロムフタルイミノ)エタン等の有機塩素化合物又は有機臭素化合物、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等のアンチモン化合物、赤燐、ハロゲン含有リン酸エステル化合物、ハロゲン含有縮合リン酸エステル化合物又はホスホン酸エステル化合物、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、メラム、メレム、メロン、サクシノグアナミン、スルファミン酸グアニジン、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、アルキルアミンリン酸塩等の窒素含有化合物、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、硼酸アンモニウム等の硼素化合物、シリコーンポリマー、シリカ等の珪素化合物、熱膨脹性のグラファイト等を挙げることができる。

【0118】これらの難燃化のための添加剤は、1種を単独で使用でき、又は2種以上を併用できる。

【0119】本発明難燃剤Cを配合した難燃性樹脂組成物には、ルイス酸を微量添加することにより、樹脂の耐熱性及び難燃性をより一層向上させることができる。ルイス酸としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば塩化亜鉛、塩化鉄等を挙げることができる。これらルイス酸は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。またこれらルイス酸は、難燃性樹脂組成物全量中に、通常0.01~0.6重量部程度配合するのがよい。

【0120】更に、本発明難燃性樹脂組成物には、その優れた特性を損なわない範囲で、従来から公知の各種樹脂添加剤を適宜組合せて配合することができる。樹脂添加剤としては、例えば、上記以外の難燃剤、ドリップ防止剤(滴下防止剤)、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、遮光剤、金属不活性剤、消光剤、耐熱安定剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、相溶化剤等を挙げることができる。

【0121】上記紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり(ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系)、又はシス-トランス異性化することにより(シアノアクリレート系)、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分である。その具体例としては、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5,5'-メチレンビス(2-ヒド

10

20

30

40

50

ロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-t-オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類、及びエチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(*p*-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類等が挙げられる。

【0122】光安定剤は、光エネルギーにより生成したヒドロパーオキシドを分解し、安定なN-O・ラジカルやN-OR、N-OHを生じ、安定化させるための成分であり、例えばヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。その具体例としては、例えば2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルセバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-ブチル-2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/ジブromエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジ

ルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-t-オクチリアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-ホルホルノ-s-トリアジン重縮合物等が挙げられる。

【0123】酸化防止剤は、熱成形時又は光暴露により、生成したヒドロパーオキシラジカル等の過酸化物質ラジカルを安定化したり、生成したヒドロパーオキシド等の過酸化物を分解するための成分である。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、過酸化分解剤等が挙げられる。前者はラジカル連鎖禁止剤として作用し、後者は系中に生成した過酸化物を更に安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止するために作用する。

【0124】ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2--*t*-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール、テトラキス[メチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等を例示できる。

【0125】過酸化分解剤としては、例えばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等の有機リン系過酸化分解剤、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化分解剤を例示できる。

【0126】遮光剤は、光が高分子バルクに達するのを防止するための成分である。その具体例としては、例えばバルチル型酸化チタン(TiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロム(Cr₂O₃)、酸化セリウム(CeO₂)等が挙げられる。

【0127】金属不活性剤は、キレート化合物により樹脂中の重金属イオンを不活性化するための成分である。その具体例としては、例えばベンゾトリアゾール及びその誘導体（具体的には1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等）等が挙げられる。

【0128】消光剤は、高分子中の光励起したハイドロパーオキサイドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるための成分であり、具体的には有機ニッケル等を例示できる。

【0129】また、防曇性、防霉性、抗菌性、或いはその他の機能性を付与する目的で、従来公知の各種添加剤を更に配合してもよい。

【0130】本発明難燃性樹脂組成物の製造

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に上記難燃剤及び必要に応じて無機質充填剤、ハロゲンフリー有機リン化合物、フッ素樹脂、難燃化のための各種添加剤、その他の添加剤の所定量又は適量を秤量して添加し、公知の方法で混合、混練することにより得ることができる。例えば、粉末、ビーズ、フレーク又はペレット状の各成分の混合物を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機等を用いて混練することにより本発明の樹脂組成物を得ることができる。また、液体を配合する必要がある場合には、公知の液体注入装置を用い、上記の押出機又は混練機等で混練することができる。

【0131】本発明難燃性樹脂成形体

本発明の難燃性樹脂組成物を成形することにより、難燃性樹脂成形体を得ることができる。例えば、プレス成形、射出成形、押出成形等の従来公知の成形手段より、樹脂板、シート、フィルム、異形品等の種々の形状の押出成形品を製造できることは勿論であり、また共押出混練機等を用いて、二層乃至三層構造の樹脂板を製造することも可能である。

【0132】このようにして得られる本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、電気・電子・通信、農林水産、鉱業、建設、食品、繊維、衣類、医療、石炭、石油、ゴム、皮革、自動車、精密機器、木材、家具、印刷、楽器等の幅広い産業分野に使用できる。

【0133】より具体的には、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、プリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA（小型情報端末機）、電話機、ファクシミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電機器、TV、VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、ミニディスク、CDプレイヤー、スピーカー、液晶ディスプレイ等のAV機器、コネクタ、リレー、コンデンサー、スイッチ、プリント基板、コイ

ルボピン、半導体封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分電盤、時計等の電気・電子部品及び通信機器等の用途に使用される。

【0134】また、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、座席（詰物、表地等）、ベルト、天井張り、コンバーチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、ホイルカバー、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コーティング材、上張り材、床材、隔壁、デッキパネル、カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーペット、壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材等の自動車、車両、船舶、航空機及び建築用材料や、衣類、カーテン、シート、合板、合繊維、絨毯、玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、鞆、ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器等の生活・スポーツ用品の各種用途に使用される。

【0135】

【実施例】以下に合成例、実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」とあるのは、特に断らない限り、「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0136】合成例1（化合物A；パラフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成）

2.04モル（196g）のフェノールと同モル（82g）の水酸化ナトリウムからトルエンで共沸脱水してナトリウムフェノラートの20%トルエン溶液約1200gを調製した。

【0137】前記反応と並行し、ジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体58.57%、4量体12.26%、5量体及び6量体11.11%、7量体2.82%、8量体以上12.04%の混合体）115.9gを含む20%クロロベンゼン溶液580gを2リットルの四ツロフラスコに入れ、攪拌下に、別途調製したヒドロキノンのジリチウム塩0.15モル（18.3g）の10%トルエン溶液を滴下した。滴下後、50℃で5時間攪拌反応し、引き続いて、先に調製したナトリウムフェノラートの20%トルエン溶液約1200gを攪拌下に滴下し、100℃で8時間攪拌反応させた。

【0138】反応終了後、反応混合物を濃縮し、水/メタノール=1/1容量比の混合溶媒3リットル中に攪拌下に注入し、希硫酸で中和した後、濾過した。次いで、3リットルの水/メタノール=1/1容量比の混合溶媒で2回洗浄、濾過し、80℃、20mmHg下に11時間加熱真空乾燥して、220gの微黄色粉末を得た。

【0139】上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物は明確な融点は示さず、TG/DTA分析による分解開始温度は305℃を示していた。また、リン含

20

30

40

50

有率及びCHN元素分析値より、この架橋フェノキシホスファゼン化合物の組成は、ほぼ $[N=P(-O-p-Ph-O)-]_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}]$ であることが判明した。

【0140】合成例2 (化合物B: 2, 2-ビス(p-オキシフェニル)プロパン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)

ビスフェノール-A 86.7 g (0.38モル) 及びテトラヒドロフラン (THF) 460 ml を2リットルの四ツロフラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を19℃に保ちつつ、金属Li 3.5 g (0.5モル) を裁断して投入した。投入終了後1時間かけて61℃まで昇温、61℃～68℃で4時間攪拌を続けた。反応終了後、反応混合物のビスフェノール-Aのリチウム塩は白色スラリーになった。

【0141】フェノール 215.6 g (2.25モル) 及びトルエン 500 ml を3リットルの四ツロフラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25℃に保ちつつ、金属Na 34.5 g (1.5モル) を裁断して投入した。投入終了後4時間かけて77℃まで昇温、77℃～113℃で3時間攪拌を続けた。反応終了後、反応混合物のナトリウムフェノレートは白色スラリーになった。

【0142】ジクロロホスファゼンオリゴマー (濃度 37.01%、モノクロルベンゼン溶液、3量体 58.57%、4量体 12.26%、5及び6量体 11.11%、7量体 2.82%、8量体以上 12.04% の混合物) 313.13 g (1.0モル) を5リットルの四ツロフラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を20℃に保ちつつ、ビスフェノール-Aのリチウム塩溶液を1時間かけて滴下した。内容物は淡黄色ミルク状になった。次いで攪拌下、内部の液温を20℃に保ちつつ、ナトリウムフェノレート溶液を1時間かけて滴下した。内容物は褐色スラリー状になった。滴下終了後47℃で13時間、攪拌を続けた。淡褐色スラリー状になった。

【0143】反応終了後、反応混合物を濃縮した。次いで2% NaOH 3リットルで3回洗浄、濾過、水/メタノール=1/1容量比の混合溶媒3リットルで3回洗浄、濾過し、80℃、20 mmHg 下に11時間加熱真空乾燥したところ白色の粉末が得られた。収量 208.67 g、ジクロロホスファゼンに対する収率 86.50%。

【0144】得られた化合物の加水分解塩素は0.93%、分解温度は296.0℃、5%減量温度は307.7℃であった。リン含有率並びにCHN元素分析値より最終物の組成は、 $[N=P(-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O)-]_{0.25}(-O-Ph)_{1.50}]$ であった。

【0145】合成例3 (化合物C: メタフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)

ハイドロキノンに替えてレゾルシノールを用い、合成例

1と同様に反応と処理を行い、 $[N=P(-O-m-Ph-O)-]_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}]$ の組成の白色粉末を得た。この架橋フェノキシホスファゼン化合物は明確な融点は示さず、TG/DTA分析による分解開始温度は300℃を示していた。

【0146】実施例1

芳香族ポリカーボネート樹脂75部及びABS樹脂25部からなる樹脂に、合成例1で製造した化合物A 15部とPTFE 0.2部を添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0147】この組成物を加熱プレスにより1/8インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は108℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0148】実施例2

化合物Aに代えて合成例2で製造した化合物Bを使用し、実施例1と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は111℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0149】実施例3

化合物Aに代えて合成例3で製造した化合物Cを使用し、実施例1と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は106℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0150】実施例4

実施例1の配合においてPTFEを添加せずに試料作製を行い、難燃性と熱変形温度の評価を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度109℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0151】比較例1

化合物Aに代えてトリキシリルホスフェイトを使用し、実施例1と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-2、熱変形温度は82℃であり、成型時にジューシングが認められた。

【0152】参考例1

攪拌棒、コンデンサー、滴下ロート及び温度計付フラスコに、オキシ塩化リン460 g (3モル)、レゾルシン 110 g (2モル)、フェノール94.1 g (1モル) 及び塩化アルミニウム9 g (触媒) を同時に仕込み150℃まで反応させ、次いでフェノール564.6 g (6モル) を加えて反応させた。反応混合物を水洗後、高温真空下でトリフェニルホスフェイトを留去し、レゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル515 gを得た。

【0153】この縮合リン酸ジフェニルエステルの品質: 黄色液体、平均分子量=540、%P=10.6、酸価2.2。

【0154】比較例2

化合物Aに代えてレゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル（参考例1で得られたもの）を使用し、実施例1と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-2、熱変形温度は89℃であり、成型時にジューシングが認められた。

【0155】比較例3

難燃剤を添加せず実施例1と同様に試料作製と評価を行ったところ、試験片は燃焼してしまい、難燃性は全く示さなかった。熱変形温度は111℃であった。

【0156】実施例5

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシシド70部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン30部からなる樹脂に、化合物Aを15部を添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0157】この組成物を加熱プレスにより1/8インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は130℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0158】実施例6

化合物Aに代えて化合物Bを使用し、実施例5と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は131℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0159】実施例7

化合物Aに代えて化合物Cを使用し、実施例5と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は128℃であり、成型時にジューシングは認められなかった。

【0160】比較例4

化合物Aに代えてトリフェニルホスフェイトを使用し、実施例5と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-2、熱変形温度は110℃であり、成型時にジューシングが認められた。

【0161】比較例5

化合物Aに代えて、レゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル（参考例1で得られたもの）を使*40

*用し、実施例5と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-2、熱変形温度は115℃であり、成型時にジューシングが認められた。

【0162】比較例6

難燃剤を添加せず実施例5と同様に試料作製と評価を行ったところ、試験片は燃焼してしまい、難燃性は全く示さなかった。熱変形温度は133℃であった。

【0163】実施例8

ビスフェノール-A型エポキシ樹脂100部に対し、化合物Aを10部添加してワニスと調製し、これをガラスクロスに含浸したのち乾燥してプレブリグを作製した。続いて、ブリブリグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ1/16インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。この試験片を用いてUL-94の試験法に基づく難燃性の評価を行った結果、難燃性V-0を得た。また加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

【0164】実施例9

化合物Aに代えて化合物Cを使用し、実施例8と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0であり、加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

【0165】比較例7

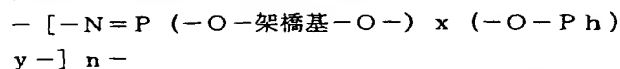
化合物Aに代えて、レゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル（参考例1で得られたもの）を使用し、実施例8と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-2であり、加熱プレス時にジューシングが認められた。

【0166】比較例8

難燃剤を添加せず実施例8と同様に試料作製と評価を行ったところ、試験片は燃焼してしまい、難燃性は全く示さなかった。

【0167】実施例10~13

合成例2と同様に合成した一般式



で表される化合物を用い、実施例1と同様に難燃性試験を行った。結果を表1に示す。

【0168】

【表1】

実施例	架橋基	x	y	Mw.	Tm (℃)	T5 (℃)	Td (℃)	難燃性 UL-94
10	m-フェニル	0.002	1.996	670	103	343	355	V-0
11	p-フェニル	0.002	1.996	730	102	338	350	V-0
12	p-フェニル	0.007	1.986	710	103	353	360	V-0
13	p-フェニル	0.021	1.958	710	101	352	365	V-0

【0169】表1において、Tm(℃)は熱重量分析(TG/DTA分析)による融解温度、T5(℃)は熱

重量分析での5%減量の温度、Td(℃)は熱重量分析での分解温度である。

【0170】表1から明らかなように、上記一般式で表される化合物からなる難燃剤が配合された樹脂組成物の成形性はいずれも良好であり、ジューシングは認められなかった。

【0171】合成例4（化合物D：4，4'-スルホニルジフェニレン（ビスフェノール-S残基）による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成）

1 リットルの四つ口フラスコで、フェノール 1. 28 モル (121. 14 g) とビスフェノール-S 0. 017 モル (4. 26 g) とをテトラヒドロフラン (THF) 500 ml に溶解し、25℃以下で金属ナトリウム碎片 7. 6 g を投入し、投入終了後 1 時間かけて 61℃まで昇温、61℃~68℃で 6 時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラート混合溶液を調製した。

【0172】前記反応と並行し、ジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体58.57%、4量体12.26%、5及び6量体11.11%、7量体2.82%、8量体以上12.04%の混合体）0.5ユニットモル（58g）を含む20%クロロベンゼン溶液290gを2リットルの四ツ口フラスコに準備し、この中へ、25℃以下の冷却・攪拌下に、先に調製した前記ナトリウムフェノレート混合溶液を滴下した。滴下後、71〜73℃で15時間攪拌反応した。

【0173】反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロルベンゼン500mlに再溶解した後、水先、5%NaOH水洗浄を三回、5%硫酸洗浄、5%重曹水洗浄、水洗三回を行い、濃縮乾固して淡黄色のワックス状物108gを得た。収率93.5%。

【0174】このもののGPC分析による重量平均分子量 (Mw) はポリスチレン換算で810であり、TG/DTA分析による融解温度 (Tm) は103℃で、5%重量減少温度 (T5) と分解開始温度 (Td) は各々330及び347℃であった。

【0175】また、残存塩素量は0.09%であり、燐含有率並びにCHN元素分析値より、この物の組成はほぼ $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)]_{0.925}(-O-Ph)_{1.95}$ と決定した。

【0176】合成例5～6（化合物E及び化合物F：
4, 4'-スルホニルジフェニレン（ビスフェノール-
S残基）による架橋構造を有するフェノキシホスファゼ
ンの合成）

フェノール 1. 254 モル (118.03 g) とビスフェノール-S 0.033 モル (8.26 g) [或いはフェノール 1. 122 モル (105.60 g) とビスフェノール-S 0.099 モル (24.77 g)] とを用い、合成例 4 と同様に反応、後処理を行い淡黄色のワックス状物を得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

【0177】化合物E：

$$[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)_{0.05}(-$$

O - P h) 1. 90]

收率91.5%、残存塩素=0.01%以下、 $M_w=820$ 、 $T_m=103^{\circ}\text{C}$ 、 $T_5=332^{\circ}\text{C}$ 、 $T_d=347^{\circ}\text{C}$ 。

【0178】化合物F：

$$[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)_{0.15}(-O-Ph)_{1.70}]$$

收率 90.0%、残存塩素=0.11%、Mw=850、Tm=102℃、T5=333℃、Td=355℃。

【0179】合成例7~8 (化合物G及び化合物H:
4, 4'-オキシジフェニレン基による架橋構造を有する
フェノキシホスファゼンの合成)

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル13.4g (0.066モル)とフェノール111.7g (1.188モル)〔或いはビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル26.8g (0.132モル)とフェノール99.3g (1.056モル)〕並びに金属Na27.6g (1.2モル)を用いて、合成例4と同スケールで同様に反応・処理を行い、以下的高粘性化合物を得た。

【0180】化合物G：

$$[N \equiv P (-O-Ph-O-Ph-O-)_{0.1} (-O-Ph)_{1.8}]$$

収率 99.8%、残存塩素=0.01%以下、 $M_w=1510$ 、 T_m =検出できず、 $T_5=346^{\circ}\text{C}$ 、 $T_d=353^{\circ}\text{C}$ 。

【0181】化合物H：

$$[N=P(-O-Ph-O-Ph-O-)_{0.2}(-O-Ph)_{1.6}]$$

収率 97.9%、残存塩素 = 0.11%、 $M_w = 1950$ 、 T_m = 検出できず、 $T_5 = 318^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 375^\circ\text{C}$ 。

【0182】合成例9～10（化合物I及び化合物J：
4, 4'-チオジフェニレン基による架橋構造を有する
フェノキシホスファゼンの合成）

4, 4'-チオジフェノール 14.4 g (0.066 モル) [或いは 28.8 g (0.132 モル)] を用い、合成例 7、8 と同様に反応と処理を行い、以下の高粘性化合物を得た。

【0183】化合物I：

$$[N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)_{0.1}(-O-Ph)_{1.8}]$$

収率 98.8%、残存塩素 = 0.09%、 $M_w = 1690$ 、 T_m = 検出できず、 $T_5 = 340^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 344^\circ\text{C}$ 。

【0184】化合物J：

$$[N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)_{0.2}(-O-Ph)_{1.6}]$$

収率 95.1%, 残存塩素 = 0.01%, Mw = 3050. Tm = 抽出できず, T5 = 344°C, Td = 348

$^{\circ}\text{C}_2$

【0185】合成例11~12 (化合物K及び化合物L: 4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

4, 4'-ジフェノール 12.3 g (0.066 モル)
 [或いは 24.6 g (0.132 モル)] を用い、合成
 例 7、8 と同様に反応と処理を行い、以下の高粘性化合
 物を得た。

【0186】化合物K：

$$[N=P(-O-Ph-Ph-O-)_{0.1}(-O-P(10$$

収率 99.9%、残存塩素=0.01%、 $M_w=1590$ 、 T_m =検出できず、 $T_5=348^{\circ}\text{C}$ 、 $T_d=349^{\circ}\text{C}$ 。

【0187】化合物L：

$$[N=P(-O-Ph-Ph-O-)_{0.2}(-O-P$$

$$h)_{1.6}]$$

収率97.0%、残存塩素=0.11%、 $M_w=1900$ 、 T_m =検出できず、 $T_5=345^{\circ}\text{C}$ 、 $T_d=347^{\circ}\text{C}$ 。

【0188】 实施例 14

芳香族ポリカーボネート樹脂 75 部及びABS樹脂 25 部からなる樹脂に、4, 4'-スルホニルジフェニレン (ビスフェノール-S 残基) による架橋構造を有するフ*

実施例	難燃剤	難燃性能	シューシング	熱変形温度
16	化合物F	V-0	なし	115℃
17	化合物G	V-0	なし	112℃
18	化合物H	V-0	なし	113℃
19	化合物I	V-0	なし	110℃
20	化合物J	V-0	なし	111℃
21	化合物K	V-0	なし	114℃
22	化合物L	V-0	なし	115℃

【0193】 实施例23

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシド70部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン30部からなる樹脂に、化合物Eの架橋構造を有するフェノキシホスファゼン15部を添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0194】この組成物を加熱プレスにより1/8インチの厚さの試験片を作製し、UL-94のV試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は131℃であり、成型時にジェーシングは認められなかった。

【0195】 实施例 24

化合物Eに代えて化合物Hを使用し、実施例23と同様 50

*エノキシホスファゼン（化合物D）15部とPTFE

0.5部を添加してミキサーで混合後、ラボプラスチックミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0189】この組成物を加熱プレスにより1/8インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、試験片の溶融滴下もなく難燃性はV-0、熱変形温度は111℃であり、成型時にジェーシングは認められなかった。

【0190】 实施例15

化合物E 18部を使用し、PTFEを添加せずに実施例14と同様に試料作製と評価を行った。結果は、試験片の綿を発火する溶融滴下もなく難燃性V-0、熱変形温度112℃であり、成型時にジューシングも認められなかった。この結果より、当該化合物はPTFEを使用せずに所望の難燃性能を発揮し得る化合物であることが確認され、真の非ハロゲン系難燃性付与剤であることが実証された。

【0191】 实施例 16~22

20 化合物F～Lを使用し、実施例13と同様に試料作製と評価を行った。結果を表2に示す。

【0192】

【表 2】

に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は133℃であり、成型時にジェーシングは認められなかった。

【0196】 实施例 25

40 化合物Eに代えて化合物Jを使用し、実施例23と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は130℃であり、成型時にジェーシングは認められなかった。

【0197】 实施例 26

ビスフェノール-A型エポキシ樹脂100部に対し、化合物Dを10部添加してワニスを調製し、これをガラスクロスに含浸した後、乾燥してプレブリグを作製した。次いで、プリブリグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ1/16インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。この試験

片を用いてUL-94の試験法に基づく難燃性の評価を行った結果、難燃性V-0を得た。また、加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

【0198】実施例27

化合物Eに代えて化合物Hを使用し、実施例26と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0であり、加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

【0199】実施例28

化合物Eに代えて化合物Jを使用し、実施例26と同様に試料作製と評価を行った。この結果、難燃性はV-0であり、加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

【0200】合成例13 (クロルホスファゼンの合成)
99.5%五塩化リン (PCl_5) 2512g (12モル)、99.5%塩化アンモニウム (NH_4Cl) 688g (12.8モル)、97.0%塩化亜鉛 (ZnCl_2) 20g (0.16モル) 及びモノクロロベンゼン

(MCB) 5リットルを温度制御装置、攪拌機及び還流装置を備えた反応釜に入れ、初めは24℃で反応を開始し、徐々に昇温し、反応開始後3時間で130℃まで昇温した。更に130℃~134℃で2時間、攪拌下に還流した後、反応混合液を濾過し、白色の濾過残渣76gを除去し、殆ど無色透明のMCB溶液としてクロルホスファゼン6883g (クロルホスファゼン100%換算として1343g、溶液中のクロルホスファゼン濃度19.51%)を得た。収率96.56% (対五塩化リン)。

【0201】 ^{31}P -NMRより分析した結果、三量体 $m=3$ (ここで m は上記一般式における m を示す。) : 54%, 四量体 $m=4$: 19%, 五量体 $m\geq 5$: 27%であった。

【0202】本溶液を濃縮して39.5%クロルホスファゼン溶液とし、合成例14の原料とした。

【0203】合成例14 (フェノキシホスファゼンの合成)

フェノール (PhOH) 2931g (31.14モル)、金属Na 596.67g (25.95モル) 及びテトラヒドロフラン (THF) 7リットルを、温度制御装置、攪拌機及び還流装置を備えた反応釜に入れ、攪拌下に8時間還流した。反応混合液は若干着色。次に、この溶液に合成例13で得られた39.5%クロルホスファゼン溶液 (3172.41g) をTHF 5.5リットルに溶解した溶液を、42℃~79℃の温度下に滴下した。滴下終了後、攪拌下78℃で10時間還流を継続した。

【0204】次いで、反応混合物を濃縮後、モノクロロベンゼン8リットル、水5リットル及び5%NaOH水溶液3リットルに溶解した。これを以下の順序で洗浄した。5%NaOH水溶液7リットルで2回、5%塩酸7

リットルで1回、7%NaHCO₃水溶液7リットルで1回、水7リットルで2回。洗浄後、MgSO₄を加えて乾燥し、濃縮した。最後に、80℃、3torr以下で12時間真空乾燥し、2437gの黄色シャーベット状のフェノキシホスファゼンを得た。収率97.5%。

【0205】分析結果は次の通りである。 ^{31}P -NMRより、三量体 $m=3$: 55%, 四量体 $m=4$: 18%, 五量体 $m\geq 5$: 27%、GPCより重量平均分子量 $M_w=720$ 、 $mp=109^\circ\text{C}$ 、5%減量温度 $T_d(5\%)=343^\circ\text{C}$ 、分解温度 $T_d=366^\circ\text{C}$ 、熱分解後の残渣% (600℃) = 19%、残存 $\text{PhOH}=0.038\text{wt}\%$ 、残存MCB=0.042wt%、残存塩素=0.102%。

【0206】実施例29

芳香族ポリカーボネート樹脂75部及びABS樹脂25部からなる樹脂に、難燃剤として合成例14で得られたフェノキシホスファゼン15部及びチタン酸カリウム繊維 (大塚化学 (株) 製、商品名: TISMO N-102、以下同じ) 7.5部を添加し、ミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0207】この組成物から加熱プレスにより1/16インチの厚さの試験を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価、ASTMのD-648に準じて熱変形温度を測定した。また、難燃試験時、綿を発火するフレミング (Flaming) 粒 (ドリップ) の有無、ラボプラストミル混練時の揮発ガスの発生の有無、及び試験片成形後の外観変化について調べた。結果を表3に示す。

【0208】実施例30~31

実施例29において、チタン酸カリウム繊維に代えてカオリン (和光純薬工業 (株) 試薬) 又はマイカ (商品名: Clarite Mica 400W、(株) クラレ製) を用いる以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。これらの組成物の難燃性を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0209】実施例32~35

実施例29において、合成例2のフェノキシホスファゼンに代えて化合物E~Hを用いる以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。この組成物の難燃性を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0210】実施例36

実施例29において、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とからなる樹脂に代えて、ポリ (2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレン) オキサイド60部とゴム変性耐衝撃性ポリスチレン40部とからなる樹脂を使用する以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。この組成物の難燃性を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0211】実施例37

ビスフェノール-A型エポキシ樹脂100部に対して、合成例14で合成したフェノキシホスファゼン15部及びチタン酸カリウム繊維7.5部を添加してワニスを調製し、これをガラスクロスに含浸した後乾燥してプリプレグを作製した。続いて、このプリプレグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ1/16インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。この試験片を用いてUL-94の試験法に基づく燃焼試験、及び熱変形温度の測定を前記した方法に準じて行った。結果を表3に示す。

【0212】比較例9

チタン酸カリウム繊維を配合しない以外は、実施例29*

*と同様にして樹脂組成物を得た。この組成物の難燃性を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0213】比較例10

チタン酸カリウム繊維を配合しない以外は、実施例36と同様にして樹脂組成物を得た。この組成物の難燃性を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0214】比較例11

チタン酸カリウム繊維を配合しない以外は、実施例37と同様にして樹脂組成物を得た。この組成物の難燃性を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0215】

【表3】

		難燃性 (UL-94)	トリップ 性	熱変形温度 [℃]	成形時の 揮発ガス	成形時の 変色性	ジューキング
実 施 例	29	V-0	無	121	無	変色せず	無
	30	V-0	無	128	無	変色せず	無
	31	V-0	無	124	無	変色せず	無
	32	V-0	無	119	無	変色せず	無
	33	V-0	無	120	無	変色せず	無
	34	V-0	無	118	無	変色せず	無
	35	V-0	無	124	無	変色せず	無
	36	V-0	無	140	無	変色せず	無
	37	V-0	無	-	無	変色せず	無
比 較 例	9	V-2	有	117	有	変色	無
	10	V-2	有	139	有	変色せず	無
	11	V-2	無	-	無	変色せず	無

【0216】合成例15 (4-シアノフェノキシ基を有するフェノキシホスファゼンの合成)

攪拌装置、加熱装置、温度計及び脱水装置を備えた容量2リットルの四ツ口フラスコに4-シアノフェノール0.44モル(52.4g)、フェノール2.20モル(207.0g)、水酸化ナトリウム2.64モル(105.6g)及びトルエン1000mlを添加した。この混合物を加熱還流し、系から水を除き、シアノフェノール及びフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を調製した。

【0217】このシアノフェノール及びフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液に、1ユニットモル(115.9g)のジクロロホスファゼンオリゴマー(3量体59%、4量体12%、5及び6量体11%、7量体3%、8量体以上の環状及び直鎖状化合物15%の混合物)を含む20%クロルベンゼン溶液580gを攪拌し

ながら内温30℃以下で滴下した。この混合溶液を12時間還流した後、反応混合物に5%酸化ナトリウム水溶液を添加し2回洗浄した。次に有機層を希硫酸で中和した後、水洗を2回行い有機層を濾過し、濃縮、真空乾燥(真空乾燥条件:80℃、5mmHg、12時間)して、220gの微黄色粘性液体を得た。使用したジクロロホスファゼンオリゴマーから算出した収率は92%であった。

【0218】生成物の残存加水分解性塩素は0.09%で、¹H-NMRスペクトルは7.6~6.6ppm、³¹P-NMRスペクトルは10~6、-11~-14、-16~-21ppmの範囲にピークを示し、GPCで測定した重量平均分子量は1500(ポリスチレン換算の値)であった。

【0219】この生成物の組成は炭素、水素、窒素及びリンの元素分析結果より、[N=P(O-C₆H₄CN)]

0.33 (OPH) 1.67] であり、この組成は4-シアノフェノールとフェノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。この生成物は明確な融点を示さず、TG/DTA分析による分解温度は327℃を示した。

【0220】合成例16～19

合成例15における4-シアノフェノールとフェノールの使用割合を変え、合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するフェノキシホスファゼン化合物*

*の合成を行った。その結果を表4に示す。

【0221】これら生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析並びに¹H-NMR及び³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、生成物の組成は4-シアノフェノールとフェノールの仕込み比に一致し、それぞれ目的物が合成できていることを確認した。

【0222】

【表4】

	合 成 例			
	16	17	18	19
4-シアノフェノール(モル)	0.88	1.32	1.76	2.20
フェノール(モル)	1.78	1.32	0.88	0.44
収率(%)	95	96	95	95
加水分解性塩素(%)	0.08	0.11	0.15	0.06
性状	樹脂状	固体	固体	固体
重量平均分子量	1000	1050	1130	1210
融点(℃)	検出せず	検出せず	検出せず	248
分解温度(℃)	358	373	367	411

【0223】合成例20

合成例15において用いたフェノールを4-イソプロピルフェノールに替え、合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するイソプロピルフェノキシホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表5に示す。この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析と¹H-NMR及び³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、生成物の組成は4-シアノフェノールと4-イソプロピルフェノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

【0224】合成例21

合成例15において用いたフェノールを2-ナフトールに替え、合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するナフトキシホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表5に示す。この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析と¹H-NMR及び³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、生成物の組成は4-シアノフェノールと2-ナフトールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

【0225】合成例22

合成例15において用いたフェノールをN-プロパノールに、4-シアノフェノールを2-シアノフェノールに替え、これらのナトリウム塩を金属ナトリウムで調製した他は合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するプロポキシホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表5に示す。これらの生成物の組成は炭素、水素、窒素及びリンの元素分析結果、¹H-NMR及び³¹P-NMRスペクトルにより、2-シアノフェノ

ールとN-プロパノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

【0226】合成例23

合成例15において用いたフェノールを2-エチルヘキサノールに替え、2-エチルヘキサノールと4-シアノフェノールのナトリウム塩を金属ナトリウムで調製した他は合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するエチルヘキシルオキシホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表5に示す。この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析と¹H-NMR及び³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、生成物の組成は4-シアノフェノールと2-エチルヘキサノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

【0227】合成例24

合成例15において用いたフェノール2.20モルを2-アリルフェノール2.00モル及びN-プロパノール0.20モルに替え、2-アリルフェノール、N-プロパノール及び4-シアノフェノールのナトリウム塩を金属ナトリウムで調製した他は合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表5に示す。この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析と¹H-NMR及び³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、生成物の組成は4-シアノフェノール、2-アリルフェノール及びN-プロパノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

【0228】合成例25

ヘキサクロシクロトリホスファゼン 1.5モル (521.6g) を窒素雰囲気下で12時間250℃に加熱し、開環重合によってジクロロホスファゼンポリマーを得た。未反応のヘキサクロシクロトリホスファゼンを70℃、減圧下で7時間昇華して除去した。得られたジクロロホスファゼンポリマー224.3g (収率: 43%) にクロルベンゼンを添加し、20%溶液とした。合成例15と同様な操作でシアノフェノール及びフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を調製した。

【0229】このフェノール類のナトリウム塩のトルエン溶液に、先に調製したジクロロホスファゼンポリマー1ユニットモル (115.9g) を溶解した20%クロルベンゼン溶液580gを攪拌しながら内温30℃以*

*下で滴下し、この混合溶液を12時間還流した。反応混合物を濃縮し、5%水酸化ナトリウム水溶液に再沈殿した。次に析出したポリマーをテトラヒドロフランに溶解し、水に再沈殿した。この操作を3回行った。生成したポリマーを真空乾燥 (真空乾燥条件: 80℃、5mmHg、12時間) して、213gの微黄色粘性液体を得た。その結果を表5に示す。この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析と¹H-NMR及び³¹P-NMRスペクトルの測定結果から、生成物の組成は4-シアノフェノールとフェノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

【0230】

【表5】

	合 成 例					
	20	21	22	23	24	25
収率 (%)	92	95	90	91	90	89
加水分解性塩素 (%)	0.06	0.15	0.11	0.08	0.09	0.12
性状	液状	固体	液状	液状	固体	固体
重量平均分子量	990	1110	950	1080	1220	386000
融点 (℃)	検出せず	140	検出せず	検出せず	検出せず	明確に確認できず
分解温度 (℃)	342	402	310	314	326	340

【0231】実施例38～48

芳香族ポリカーボネート樹脂75部及びABS樹脂25部からなる樹脂に、合成例15～25で合成したシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物15部を添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0232】この組成物を加熱プレスにより所定の形状の試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく燃焼試験、アイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を以下に示した方法に準じて行った。これらの結果を表6に示す。

【0233】・燃焼試験

UL-94規定の垂直燃焼試験法で行い、難燃性の指標とした。(試験片: 厚み1/16インチ、長さ5インチ、幅0.5インチ)

・アイゾット衝撃強さ

JIS K-7110に準拠した方法で23℃で測定し、耐衝撃性の指標とした。(試験片厚み 1/8インチ、Vノッチ入り)

・熱変形温度

ASTM D-648に準拠した方法で荷重18.6kg/cm²で測定し、耐熱性の指標とした。

【0234】比較例12

実施例38で使用したホスファゼン化合物に代えてトリ

フェニルホスフェイトを使用し、実施例38と同様に試料作製と評価を行った結果を表6に示す。

【0235】比較例13

実施例38で使用したホスファゼン化合物に代えてレゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル (大八化学工業 (株) 製CR733Sと同様な化合物) を使用し、実施例38と同様に試料作製と評価を行った結果を表6に示す。

【0236】比較例14

難燃剤を添加せず、実施例38と同様に試料作製と評価を行った結果を表6に示す。

【0237】実施例49

実施例38の配合において塩化亜鉛を0.5部添加して試料作製を行い、難燃性及び熱変形温度の評価を行った。この結果を表6に示す。

【0238】実施例50

実施例38の配合において市販のポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業 (株) 製、商品名: F-201) を0.6部添加して試料作製を行い、難燃性及び熱変形温度の評価を行った。この結果を表6に示す。

【0239】実施例51～55

ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) オキシンド70部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン30部からなる樹脂に、合成例15～19で合成したシアノフェ

ノキシ基を有するホスファゼン化合物 15 部添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。UL-94 の試験法に基づく燃焼試験、アイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を前記した方法に準じて行った。これらの結果を表 6 に示す。

【0240】比較例 15

実施例 51 で使用したホスファゼン化合物に代えてトリフェニルホスフェイトを使用し、実施例 51 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

【0241】比較例 16

実施例 51 で使用したホスファゼン化合物に代えてレゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル（大八化学工業（株）製 CR733S と同様な化合物）を使用し、実施例 51 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

【0242】比較例 17

難燃剤を添加せず、実施例 51 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

【0243】実施例 56

数平均分子量が 25,000 であるナイロン-6 100 部に、合成例 15 で合成したシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物 10 部添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0244】実施例 38 と同様にして試料片を作製し、UL-94 の試験法に基づく燃焼試験、アイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を行った。この結果を表 6 に示す。

【0245】比較例 18

実施例 56 で使用したホスファゼン化合物に代えてレゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル（大八化学工業（株）製 CR733S と同様な化合物）を使用し、実施例 38 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

【0246】実施例 57

ポリカーボネート樹脂 70 部、ポリブチレンテレフタレート樹脂 30 部及び合成例 15 で合成したシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物 20 部をミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

【0247】実施例 38 と同様にして試料片を作製し、

UL-94 の試験法に基づく燃焼試験、アイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を行った。この結果を表 6 に示す。

【0248】比較例 19

実施例 57 で使用したホスファゼン化合物に代えてレゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル（大八化学工業（株）製 CR733S と同様な化合物）を使用し、実施例 57 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

10 【0249】実施例 58

ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂 100 部に対し、合成例 15 で合成したシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物を 10 部添加してワニス調製し、これをガラスクロスに含浸したのち乾燥してプリプレグを作製した。続いて、プリプレグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ 1/8 と 1/16 インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。

【0250】この試験片を用いて UL-94 の試験法に基づく燃焼試験、アイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を前記した方法に準じて行った。この結果を表 6 に示す。加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

【0251】実施例 59

実施例 58 において用いたシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物（合成例 15 で合成した化合物）に代えて、合成例 23 で合成した化合物を使用し、実施例 58 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

30 【0252】比較例 20

合成例 15 で合成したホスファゼン化合物に代えて、レゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル（大八化学工業（株）製 CR733S と同様な化合物）を使用し、実施例 58 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。加熱プレス時にジューシングが認められた。

【0253】比較例 21

難燃剤を添加せず、実施例 58 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

40 【0254】

【表 6】

		燃 焼 性 火 程 の 滴 下	難 燃 性 (UL-94)	アイゾット 撃 値 (kgf・cm/cm)	熱 変 形 温 度 (℃)
実 施 例	38	無	V - 0	5 0	1 0 0
	39	無	V - 0	5 9	1 0 9
	40	無	V - 0	5 8	1 0 3
	41	無	V - 0	5 9	1 0 5
	42	無	V - 0	5 8	1 0 7
	43	無	V - 0	5 8	1 0 3
	44	無	V - 0	5 9	1 0 7
	45	無	V - 0	5 5	9 2
	46	無	V - 0	5 6	9 4
	47	無	V - 0	5 8	1 0 1
比 較 例	48	無	V - 0	5 7	1 0 2
	49	無	V - 0	6 0	1 1 0
	50	無	V - 0	5 8	1 0 5
	51	無	V - 0	9	1 2 8
	52	無	V - 0	8	1 2 8
	53	無	V - 0	9	1 3 0
	54	無	V - 0	9	1 3 0
	55	無	V - 0	9	1 3 1
	56	無	V - 0	-	-
	57	無	V - 0	-	-
比 較 例	58	無	V - 0	-	-
	59	無	V - 0	-	-
	12	有	V - 2	4 9	8 0
	13	有	V - 2	5 0	8 9
	14	有・全焼	規格外	6 1	1 1 1
	15	有	V - 2	5	1 1 0
	16	有	V - 2	6	1 1 5
	17	有・全焼	規格外	9	1 3 3
	18	無	V - 1	-	-
	19	有	V - 2	-	-
比 較 例	20	有	V - 2	-	-
	21	有・全焼	規格外	-	-

【0255】表6より、本発明の樹脂組成物は、各々の樹脂及びホスファゼンをそれぞれ最適化して配合することにより、優れた難燃性、耐衝撃性及び耐熱性を極めてバランスよく兼ね備えていることがわかる（実施例38～59）。また、実施例49では、芳香族ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂及びシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物の混合樹脂に塩化亜鉛を少量添加することによって、より一層優れた難燃性及び耐衝撃性を発現することがわかる。一方、難燃剤としてリン酸エステル化合物を使用した場合は難燃性及び耐熱性が乏しく、実用上の利用価値は低いことがわかる（比較例12～13、15～16、18～20）。

【0256】実施例60

芳香族ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロンS-2000N、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）75部及びABS樹脂（商品名：サンタックUT-61、三井化学（株）製）25部からなる樹脂組成物100部、トリフェニルホスフェート（和光純薬（株）製）5.0部、合成例14で合成したフェキシホスファゼン5.0部及びポリテトラフルオロエチレン（商品名：G-307、旭硝子（株）製）0.6部を二軸押出機にて混練し、ペレット化し、本発明の難燃性樹

脂組成物のペレットを製造した。

【0257】比較例22及び23

実施例60において、トリフェニルホスフェート及びフェノキシホスファゼンを併用せず、トリフェニルホスフェートのみを10部（比較例22）又はフェノキシホスファゼンのみを10部（比較例23）用いる以外は、実施例60と同様にして、樹脂組成物のペレットを製造した。

【0258】実施例61～63

実施例60において、ハロゲンフリー有機リン化合物としてトリフェニルホスフェートに代えてトリフェニルホスフィンオキサイド（関東化学（株）製、実施例61）、トリクレジルホスフェート（和光純薬（株）製、実施例62）又はレゾルシノールビス（2,6-ジメチルフェニルホスフェート）（実施例63）を使用する以外は、実施例60と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物のペレットを製造した。

【0259】比較例24～26

実施例61～63において、ハロゲンフリー有機リン化合物及びフェノキシホスファゼンを併用せず、トリフェニルホスフィンオキサイドのみ（比較例24）、トリクレジルホスフェートのみ（比較例25）又はレゾルシノ

ールビス (2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)

(比較例26)を10部使用する以外は、実施例61～63と同様にして、樹脂組成物のペレットを製造した。

【0260】実施例64

実施例60において、フェノキシホスファゼンに代えて合成例3で合成したホスファゼン化合物を使用する以外は、実施例60と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物のペレットを製造した。

【0261】実施例65

実施例60において、フェノキシホスファゼンに代えて合成例4で合成したホスファゼン化合物を使用する以外は、実施例60と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物のペレットを製造した。

*【0262】実施例66

実施例60において、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂との混合樹脂に代えて変性PPE樹脂(商品名:ザイロンX9108、旭化成工業(株)製)を使用する以外は、実施例60と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物のペレットを製造した。

【0263】実施例60～66及び比較例22～26における、樹脂、ハロゲンフリー有機リン化合物及びホスファゼン化合物を下記表7にまとめて示す。尚、括弧内は配合量(部)である。

【0264】

【表7】

*

		樹 脂	ハロゲンフリー 有機リン化合物	ホスファゼン化合物
実 施 例	60	PC(75)/ABS(25)	TPP (5)	合成例14で合成(5)
	61	PC(75)/ABS(25)	TPPO(5)	合成例14で合成(5)
	62	PC(75)/ABS(25)	TCP (5)	合成例14で合成(5)
	63	PC(75)/ABS(25)	LBDP(5)	合成例14で合成(5)
	64	PC(75)/ABS(25)	TPP (5)	合成例3で合成(5)
	65	PC(75)/ABS(25)	TPP (5)	合成例4で合成(5)
	66	変性PPE樹脂(100)	TPP (5)	合成例14で合成(5)
比 較 例	22	PC(75)/ABS(25)	TPP (10)	—
	23	PC(75)/ABS(25)	—	合成例14で合成(10)
	24	PC(75)/ABS(25)	TPPO(10)	—
	25	PC(75)/ABS(25)	TCP (10)	—
	26	PC(75)/ABS(25)	LBDP(10)	—

【0265】PC:芳香族ポリカーボネート樹脂(商品名:ユーピロンS-2000N、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製)

ABS:ABS樹脂(商品名:サンタックUT-61、三井化学(株)製)

TPP:トリフェニルホスフェート(和光純薬(株)製)

TPPO:トリフェニルホスフィンオキサイド(関東化学(株)製)

TCP:トリクレジルホスフェート(和光純薬(株)製)

LBDP:レゾルシノールビス(2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)

実施例60～66及び比較例22～26で得られた樹脂組成物のペレットを射出形成して所定の形状の試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく燃焼試験、曲げ弾性率、熱変形温度、アイゾット衝撃強さ及びメルトフローレートの測定を行った。燃焼試験、熱変形温度及びアイゾット衝撃強さの測定は前記した方法に準じて行った。曲げ弾性率及びメルトフローレートの測定は、以下に示した方法に準じて行った。

【0266】・曲げ弾性率

JIS-K7203に準拠した方法で測定した。

【0267】・メルトフローレート

JIS-K7210に準拠した方法で、240℃で10kgの荷重をかけて測定した。

【0268】これらの結果を下記表8に示す。

【0269】実施例67

ビスフェノール-A型エポキシ樹脂(商品名:EP5400、旭電化工業(株)製)100部、トリフェニルホスフェート7.5部、合成例14で合成したフェノキシホスファゼン7.5部及びポリテトラフルオロエチレン(G-307)0.6部を混合し、本発明の難燃性樹脂組成物のワニスを製造した。

【0270】このワニスをガラスクロスに含浸し、その後乾燥してプリプレグを得、このプリプレグを5枚重ね、160℃で50kg/cm²にてプレスして厚さ1.6mmのガラスエポキシ板を製造し、長さ12.7cm、幅1.3cmに切断して試験片を作成した。この試験片を、前記の各試験に供した。結果を表8に示す。

【0271】

【表8】

		難燃性 (UL-94)	曲げ弾性率 (kg/cm^2)	熱変形温度 ($^{\circ}\text{C}$)	747° 平衡値 ($\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)	10ト70-レート ($\text{g}/10\text{min}$)
実 施 例	60	V-0	2.4×10^4	94	88	35
	61	V-0	2.4×10^4	80	88	36
	62	V-0	2.4×10^4	99	87	40
	63	V-0	2.4×10^4	97	78	65
	64	V-0	2.4×10^4	101	85	45
	65	V-0	2.4×10^4	90	87	30
	66	V-0	2.5×10^4	133	20	71
	67	V-0	0.1×10^4	79	—	—
比 較 例	22	V-2	2.4×10^4	85	67	28
	23	V-1	2.4×10^4	69	68	15
	24	HB	2.4×10^4	57	59	45
	25	V-1	2.4×10^4	91	60	35
	26	V-1	2.4×10^4	87	58	30

フロントページの続き

(72)発明者 西岡 洋一
 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
 学株式会社徳島研究所内